

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 334 035
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89103025.6

(51) Int. Cl.⁴: C07D 233/58 , C07D 249/08 ,
C07D 405/06 , A61K 31/41 ,
A61K 31/415

(22) Anmeldetag: 21.02.89

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(30) Priorität: 26.02.88 DE 3806089

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.09.89 Patentblatt 89/39

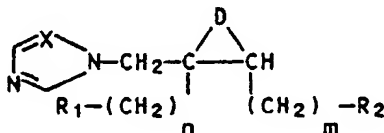
(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Seele, Rainer, Dr.
Leibstrasse 3
D-6701 Fussgoenheim(DE)
Erfinder: Karbach, Stefan, Dr.
Grundwiesenweg 44
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: Goetz, Norbert, Dr.
Schoefferstrasse 25
D-6520 Worms 1(DE)
Erfinder: Lorenz, Gisela, Dr.
Erlenweg 13
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Azolylpropenyl- und Azolylmethyloxiran-Derivate und diese enthaltende Fungizide.

(57) Azolylméthyloxirane der allgemeinen Formel I



I.

in welcher R₁ und R₂ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Naphthyl, Biphenyl, Dioxanyl oder Phenyl bedeuten,
m und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder 0 bedeuten, D den Rest 0 oder -,
X CH oder N bedeutet, sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze oder Metallkomplexe und diese Verbindungen enthaltende Fungizide.

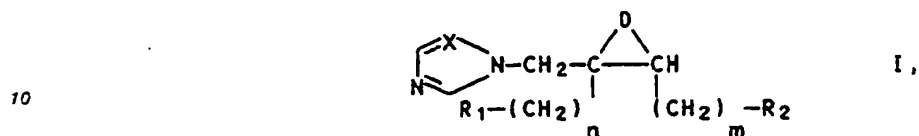
EP 0 334 035 A1

Azolymethyloxirane und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azolverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide, sowie Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Verbindungen.

Es ist bekannt, 2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(tert.-butyl)-3-(4-chlorphenyl)-oxiran als Fungizid zu verwenden (DE-3 218 130.2). Seine Wirkung ist jedoch ungenügend.

Es wurde nun gefunden, daß Azolymethyloxirane der allgemeinen Formel I



15 in welcher R₁ und R₂ C₁-C₅-Alkyl, Naphthyl, Biphenyl, Dioxanyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy, Amino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind,

m und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder 0 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe m + n den Wert 1 oder mehr als 1 hat, D den Rest 0 oder -,

20 X CH oder N bedeutet, oder deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze oder Metallkomplexe eine bessere fungizide Wirkung, insbesondere gegen Getreidekrankheiten, haben als bekannte Azolverbindungen.

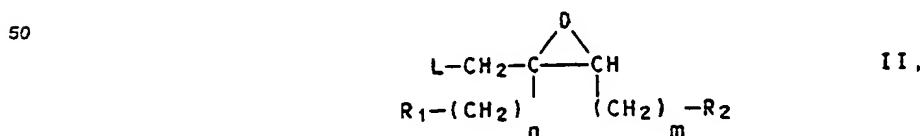
Die Verbindungen der Formel I enthalten chirale Zentren und werden im allgemeinen in Form von Racematen bzw. als Diastereomerengemische von erythro- bzw. threo-Formen erhalten. Die erythro- bzw. threo-Diastereomeren lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen in üblicher Weise beispielsweise aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren. Aus einem solchen isolierten Diastereomeren kann man mit bekannten Methoden einheitliche Enantiomere erhalten. Als fungizide Mittel kann man sowohl die einheitlichen Diastereomere bzw. Enantiomere wie auch deren bei der Synthese anfallende Gemische verwenden. Alle diese Verbindungen werden von der vorliegenden Erfindung umfaßt.

30 R₁ bzw. R₂ bedeuten beispielsweise: Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, p-Biphenyl, Phenyl, Halogenphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, Alkoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, Alkylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert. Butylphenyl, 4-tert.-Butyloxyphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Aminophenyl, 4-Aminophenyl, 2-Aminophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 1,3-Dioxan-2-yl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Cyclopropyl, Cycloheptyl, 1,4-Dioxan-1-yl, Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß das Anion i.a. beliebig gewählt werden kann. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffsalze werden hergestellt durch Umsetzung der Azolymethyloxirane mit den Säuren.

45 Metallkomplexe der Wirkstoffe oder ihre Salze können mit Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel gebildet werden, indem man die Azolymethyloxirane mit entsprechenden Metallsalzen umsetzt z.B. mit Kupfersulfat, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Mangansulfat, Eisenchlorid, Kobaltsulfat.

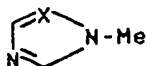
Die Verbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden, indem man

a) eine Verbindung der Formel II



in welcher R^1 , R^2 , D, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe (OH, Halogen) darstellt, mit einer Verbindung der Formel III

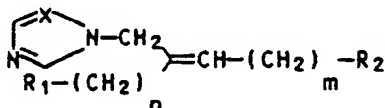
5



III.

in der Me ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom (Na, K) bedeutet und X die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder
b) eine Verbindung der Formel IV

15



IV.

in welcher R_1 , R_2 , m, n und X die oben angegebene Bedeutung haben, in die Epoxide überführt.

20

Die Reaktion a) erfolgt - falls Me ein Wasserstoffatom bedeutet - gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 10 und 120° C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Ketone wie Aceton, Methyläthylketon oder Cyclohexanon, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol oder Glycol, Ester wie Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester oder Essigsäurebutylester, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Diisopropylether, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, ferner Dimethylsulfoxid, Sulfolan oder entsprechende Gemische.

25

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydroxid wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalicarbonate wie Natrium-, Kalium- oder Caesiumcarbonat oder Natrium-, Kalium- oder Caesiumhydrogencarbonat, Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

30

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumjodid oder Kaliumjodid, quartäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid, -jodid oder -hydrogensulfat, Benzyltriethylammoniumchlorid oder -bromid oder Kronenether wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 oder Dicyclohexano-18-Krone-6 in Frage.

35

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 20 und 150° C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt.

40

Ist Me ein Metallatom (Na, K) wird die Reaktion a) gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz einer starken anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen -10 und 120° C durchgeführt. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethyl-phosphorsäure-triamid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

45

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydride wie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrid, Alkaliamide wie Natrium- und Kaliumamid, ferner Natrium- oder Kalium-tert.-butoxid, Lithium-, Natrium- oder Kaliumtriphenylmethyl und Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium.

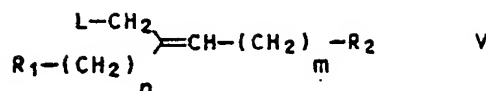
50

Für die Reaktion b) kommen als Verdünnungsmittel polare organische Lösungsmittel wie Nitrile, z.B. Acetonitril, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, Formamide, z.B. Dimethylformamid, Ketone, z.B. Aceton, Ether, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Methylchlorid und Chloroform, in Frage.

Man arbeitet im allgemeinen zwischen 0 und 100° C, vorzugsweise bei 20 bis 80° C. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßigerweise beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

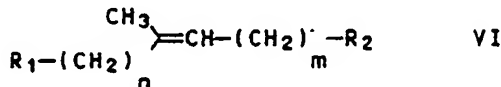
55

Die neuen Ausgangsverbindungen II erhält man durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine V:



(vgl. G. Dittus in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, Seite 385 ff.)

Die Verbindung V stellt man her, indem man Olefine der Formel VI



nach bekannten Methoden in Allylposition halogeniert oder oxidiert.

Geeignete Halogenierungsreagenzien sind N-Chlor- und N-Bromsuccinimid in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan oder Methylenchlorid bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C. Zur Allyloxydation verwendet man Perester wie Perbenzoesäure-tert.-butylester oder Peressigsäure-tert.-butylester in Anwesenheit eines Schwermetallsalzes wie z.B. Kupfer-I-chlorid oder Kupfer-I-bromid. Man arbeitet in inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10 und 100 °C.

Die so erhaltenen Allylhalogenide bzw. -alkohole V werden anschließend in die entsprechenden Epoxide II (L = Halogen, OH) übergeführt. Dazu oxidiert man die Olefine V mit Peroxycarbonsäuren wie Perbenzoesäure, 3-Chlorperbenzoesäure, 4-Nitroperbenzoesäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure, Perpropionsäure, Permaleinsäure, Monoperbernsteinsäure, Perpelargonsäure oder Trifluorperessigsäure in indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise chlorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff Dichlorethan, aber gegebenenfalls auch in Essigsäure, Essigester, Aceton oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Triton B. Man arbeitet zwischen 10 und 100 °C und katalysiert die Reaktion gegebenenfalls z.B. mit Jod, Natriumwolframat oder Licht. Zur Oxidation eignen sich auch alkalische Lösungen von Wasserstoffperoxid (ca. 30 %ig) in Methanol, Ethanol, Aceton oder Acetonitril bei 25 bis 30 °C sowie Alkylhydroperoxide, z.B. tert.-Butylhydroperoxid, unter Zusatz eines Katalysators, z.B. Natriumwolframat, Perwolframsäure, Molybdänhexacarbonyl oder Vanadylacetylacetonat. Die genannten Oxidationsmittel lassen sich z.T. in situ erzeugen.

Während die so erhaltenen Epoxihalogenide II (L = Halogen) gemäß Verfahren a) sofort umgesetzt werden können, überführt man die entsprechenden Epoxidalkohole II (L = OH) in reaktive Ester, die dann mit den Verbindungen III gemäß Verfahren a) umgesetzt werden.

Die Darstellung der reaktiven Ester, die mit III umgesetzt werden, erfolgt nach allgemein bekannten Methoden (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band 9, Seiten 388, 663, 671). Solche Ester sind beispielsweise Methansulfonsäureester, Trifluormethansulfonsäureester, 2,2,2-Trifluorethansulfonsäureester, Nonafluorbutansulfonsäureester, 4-Methylbenzolsulfonsäureester, 4-Brombenzolsulfonsäureester, 4-Nitrobenzolsulfonsäureester oder Benzolsulfonsäureester.

Die Verbindungen V lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Olefinsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972 Bd. V, 1b) herstellen.

Die Verbindungen der Formel IV erhält man z.B. durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VI mit einer Verbindung der Formel III.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Wirkstoffe.

I. Herstellung der Ausgangsstoffe

Vorschrift A

Zu einer Lösung von 35 g 2-Chlorbenzaldehyd in 300 ml Methanol werden 4,2 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10 °C gekühlt und schnell 36 g 2-(2-Formylethyl)-1,3-dioxan zugesetzt, wobei die Temperatur in der Lösung auf 30 - 40 °C ansteigt. Nach 10stündigem Rühren

bei 40 °C wird der farblosen Reaktionslösung 200 ml Wasser zugesetzt und die nun entstandene Emulsion mit Methyl-tert.-butylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Säulenfiltration des verbleibenden Rückstandes an Kieselgel (Essigester/n-Hexan = 1:9) erhält man 52 g (78 %) E/Z-2-(-1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal.

5

Vorschrift B

10 52 g E/Z-2-(-1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal werden in 300 ml Methanol gelöst und 2,21 ml Natronlauge (konz.) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird bei 0 °C gerührt, während 14,3 g Wasserstoffperoxid (ca. 50 gew.%ig) langsam zugetropft werden, wobei die Innentemperatur von 30 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird 6 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gerührt und anschließend 2,35 g Natriumborhydrid zugegeben, das in wenig 10 %iger Natronlauge gelöst ist. Nachdem
15 das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 200 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und der verbleibende Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 49 g (88 %) cis-2-Hydroxymethyl-2-(1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran, Fp.: 79 °C.

20

Vorschrift C

Zu einer Lösung von 49 g cis-2-(1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran in 200 ml Dichlormethan und 53 g Triethylamin werden bei Raumtemperatur 37,5 g 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid zugesetzt.
25 Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand erhält man 59,5 g (80 %) cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran, das anschließend mit Triazol gemäß folgenden Beispiel weiter verarbeitet wird.

30

Vorschrift D

Zu einer Lösung von 0,6 g Natriumhydroxid und 16,9 g 4-Chlorbenzaldehyd in 100 ml Methanol werden
35 bei 30 °C 13,7 g 4,4-Dimethylpentanal innerhalb von drei Stunden zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei 30 °C für 30 Minuten gerührt, dann mit 10 %iger Schwefelsäure auf pH 7 eingestellt, ausgefallendes Natriumsulfat abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Bei der anschließenden Destillation des verbleibenden Rückstandes werden bei 0,4 mbar und 117 °C Übergangstemperatur 21,6 g (76 %) Z-2-(2,2-Dimethylpropyl)-3-(4-chlorphenyl)-propenal erhalten.

40

Vorschrift E

Zu einer Lösung von 47,3 g Z-2-(2,2-Dimethyl-propyl)-3-(4-chlorphenyl)-propenal wird 2,1 g Natriumborhydrid gegeben, das in wenig 10 %iger Natronlauge gelöst ist. Nachdem das Reaktionsgemisch 18
45 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 200 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 45,8 g (96 %) Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxymethyl-4,4-dimethylpent-1-en.

50

Vorschrift F

Zu einer Lösung von 45,8 g Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxymethyl-4,4-dimethyl-pent-1-en in 200 ml
55 Methylenchlorid und 59 g Triethylamin werden bei Raumtemperatur 42 g 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid zugesetzt. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand erhält man 73,1 g (98 %) Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-4,4-dimethyl-pent-1-en.

II. Herstellung der Endprodukte

Beispiel 1

5

Eine Lösung von 9,4 g 1,2,4-Triazol in 100 ml N-Methylpyrrolidon wird mit 5,2 g Natriumhydroxid versetzt und für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt wurde, wird der Lösung 59,5 g cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran, das in 100 ml N-Methylpyrrolidon gelöst ist, langsam zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 200 ml Wasser zugegeben und mehrmals mit Methyl-tert-butylether extrahiert; die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält durch Kristallisation aus Methyl-tert-butylether/n-Hexan 36,8 g (81 %) cis-2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(1,3-dioxan-2-yl-methyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran mit dem Schmelzpunkt 96 - 111 °C (Verbindung Nr. 1).

15 Entsprechend Beispiel 1 können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel 2

20

Eine Lösung von 16,8 g 1,2,4-Triazol in 150 ml N-Methylpyrrolidon wird mit 9,2 g Natriumhydroxid versetzt und für 30 Minuten auf 50 °C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt wurde, wird der Lösung 73,1 g Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenylsulfonyloxymethyl)-4,4-dimethyl-pent-1-en, das in 100 ml N-Methylpyrrolidon gelöst ist, langsam zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 200 ml Wasser zugegeben und mehrmals mit Methyl-tert-butylether extrahiert, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird einer Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester = 9:1 unterworfen, wobei 38 g (71 %) Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-4,4-dimethyl-pent-1-en erhalten werden, das aus Methyl-tert-butylether/n-Hexan kristallisiert werden kann, Fp.: 81-84 °C (Verbindung Nr. A1).

30 Entsprechend Beispiel 2 können die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

35

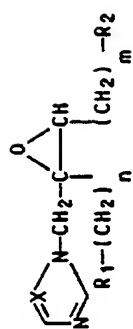
40

45

50

55

Tabelle I



Bsp. n	m	R ₁	R ₂	X	Schmp./IR
1	1	0	2-Cl-C ₆ H ₄	N	96-111°C
2	1	0	tert.-butyl	N	59- 67°C
3	1	0	4-F-C ₆ H ₄	N	-
4	1	0	4-F-C ₆ H ₄	N	Harz
5	1	0	tert.-butyl	N	2929, 1506, 1274, 1139, 1016 cm ⁻¹
6	1	1	tert.-butyl	N	70- 77°C
7	1	1	4-F-C ₆ H ₄	N	75- 77°C
8	1	2	4-F-C ₆ H ₄	N	Harz
9	1	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	Harz
10	0	1	tert.-butyl	N	-
11	0	1	tert.-butyl	N	-
12	0	1	tert.-butyl	N	49- 52°C
13	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
14	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-
15	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
16	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-
17	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
18	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-

Bsp. n	m	R ₁	R ₂	X	Schmp./IR
19	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
20	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-
21	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
22	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-
23	0	1	4-F-C ₆ H ₄	CH	-
24	0	1	4-F-C ₆ H ₄	N	-
25	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
26	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-
27	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
28	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-
29	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
30	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-
31	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
32	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
33	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-
34	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-
35	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-
36	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-
37	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	-
38	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-
39	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-
40	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-
41	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-

Bsp. n	m	R ₁	R ₂	X	Schmp./IR
42	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
43	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
44	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
45	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
46	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
47	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
48	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
49	0	2	tert.-butyl	N	-
50	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
51	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
52	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-
53	2	2	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-
54	2	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-
55	1	3	4-F-C ₆ H ₄	N	-
56	1	4	4-F-C ₆ H ₄	N	-
57	2	4	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-
58	3	3	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-
59	0	5	2-F-C ₆ H ₄	N	-
60	2	5	4-F-C ₆ H ₄	N	-
61	1	0	C ₆ H ₅	N	-
62	0	1	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-

Bsp. n	m	R ₁	R ₂	X	Schmp./IR	Isomer
A19	0	1	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-	-
A20	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-	-
A21	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	-	-
A22	0	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	-	-
A23	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A24	0	2	4-F-C ₆ H ₄	CH	-	-
A25	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A26	0	2	4-OC ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	N	-	-
A27	0	2	4-OC ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	CH	-	-
A28	0	2	tert.-butyl	N	-	-
A29	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	N	-	-
A30	0	2	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	-	-
A31	0	2	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A32	0	1	C ₆ H ₅	N	-	-
A33	0	1	C ₆ H ₅	CH	-	-
A34	1	0	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-	-
A35	1	0	2-Cl-C ₆ H ₄	CH	-	-
A36	2	2	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-	-
A37	2	2	2-Cl-C ₆ H ₄	CH	-	-
A38	1	3	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A39	1	3	4-F-C ₆ H ₄	CH	-	-
A40	1	4	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A41	1	4	4-F-C ₆ H ₄	CH	-	-

Bsp.	n	m	R ₁	R ₂	X	Schmp./IR	Isomer
A42	2	4	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	N	-	-
A43	3	3	2-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	N	-	-
A44	3	3	2-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	CH	-	-
A45	0	5	2-F-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	N	-	-
A46	0	5	2-F-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH	-	-
A47	2	5	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	N	-	-
A48	2	5	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH	-	-

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten: Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln,

- Uncinula necator an Reben,
 Puccinia-Arten an Getreide,
 Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen,
 Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
 5 Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
 Helminthosporium-Arten an Getreide,
 Septoria nodorum an Weizen,
 Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
 Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
 10 Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,
 Pyricularia oryzae an Reis,
 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
 Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
 Plasmopara Viticola an Reben,
 15 Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

- Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen,
 20 Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich
 ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der
 wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch
 Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung
 von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmit-
 25 tel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe
 kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B.
 Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexan-
 on), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle
 (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure,
 Silikate);
 30 Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-
 Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

- Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff
 35 oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden, z.B. gegen
 Paecilomyces variotii.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

- 40 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 2 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

- II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 6 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen
 Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-
 45 monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlage-
 rungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen
 der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 7 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen
 Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylen-
 50 oxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man
 eine wäßrige Dispersion.

- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen
 Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen
 des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines
 55 Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 2 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

5 VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 4 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 5 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

10 VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 7 werden mit 10 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

15 IX. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 8 werden mit 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

25 Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Schwefel,

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat,

30 Zinkdimethyldithiocarbamat,

Zinkethylenbisdithiocarbamat,

Manganethylenbisdithiocarbamat,

Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,

Tetramethylthiuramdisulfide,

35 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),

N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie

40 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester

heterocyclische Substanzen, wie

45 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,

2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,

5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,

2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,

50 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,

1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,

2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,

2-(Furyl(2))-benzimidazol,

2-(Thiazolyl(4))-benzimidazol,

55 N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-phthalimid,

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,

5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazolon,
 5 Pyridin-2-thio-1-oxid,
 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilin,
 10 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
 15 2-Methyl-benzoesäure-anilid,
 2-Iod-benzoesäure-anilid,
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
 20 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
 25 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 α-(2-Chlorphenyl)-α-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
 30 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
 35 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol,
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
 40 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-Dichlorphenyl(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylethylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid,
 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
 45 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4-Difluor-α-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

50 Anwendungsbeispiele

Als Vergleichswirkstoff wurde cis-2-(1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(tert.-butyl)-3-(4-chlorphenyl)-oxiran (A) -
 bekannt aus DE 3 218 130.2 -benutzt.

55

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit Sporen des Braunroste (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22 °C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden anschließend mit wäßrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Das Ergebnis zeigt, daß die Wirkstoffe 2, 6, 7 und 8 bei der Anwendung als 0,025 %ige (Gew.%) Spritzbrühen eine bessere fungizide Wirkung zeigen (97 %) als der bekannte Vergleichswirkstoff A (60 %).

Anwendungsbeispiel 2

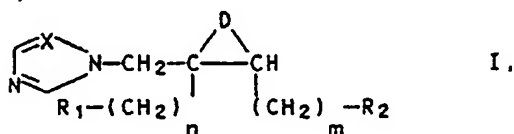
Wirksamkeit gegen *Pyrenophora teres*

Gerstenkeimlinge der Sorte "Igri" wurden im Zweiblattstadium mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgator in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach 24 Stunden wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension des Pilzes *Pyrenophora teres* inoculiert und für 48 Stunden in eine Klimakammer mit hoher Luftfeuchtigkeit bei 18 °C gestellt. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei 20 - 22 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit für weitere 5 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Symptomentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis zeigt, daß die Wirkstoffe 2, 4, 5, 7 und 8 bei der Anwendung als 0,05 %ige Spritzbrühe eine sehr gute fungizide Wirkung (90 %) zeigen.

Ansprüche

1. Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel I



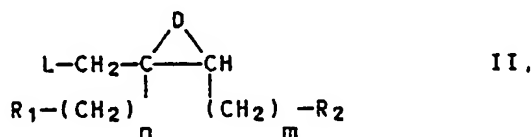
in welcher R₁ und R₂ C₁-C₅-Alkyl, Naphthyl, Biphenyl, Dioxanyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy, Amino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind,

m und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder 0 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe m + n den Wert 1 oder mehr als 1 hat, D den Rest 0 oder -,

X CH oder N bedeutet, sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze oder Metallkomplexe.

2. Verfahren zur Herstellung der Azolylmethyloxirane der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II



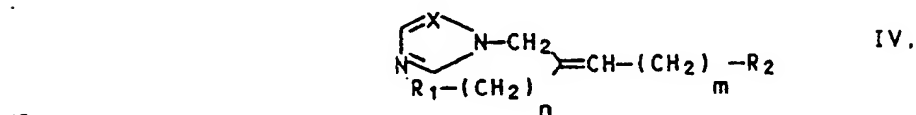
in welcher R₁, R₂, D, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nucleophil

substituierbare Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel III



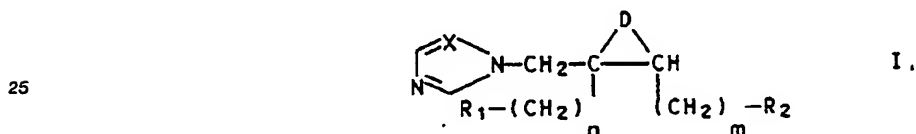
in der Me ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom bedeutet und X die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder

10 b) eine Verbindung der Formel IV



in welcher R₁, R₂, m, n und X die oben angegebene Bedeutung haben, in das Oxiran überführt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze mit für Pflanzen verträglichen Säuren überführt.

20 3. Fungizides Mittel, enthaltend einen Trägerstoff und ein Azolylmethyloxiran der allgemeinen Formel I

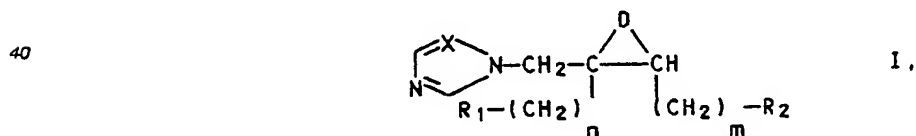


30 in welcher R₁ und R₂ C₁-C₅-Alkyl, Naphthyl, Biphenyl, Dioxanyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy, Amino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind,

m und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder 0 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe m + n den Wert 1 oder mehr als 1 hat, D den Rest 0 oder -.

X CH oder N bedeutet, oder dessen für Pflanzen verträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex.

35 4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge eines Azolylmethyloxirans der allgemeinen Formel I



45 in welcher R₁ und R₂ C₁-C₅-Alkyl, Naphthyl, Biphenyl, Dioxanyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy, Amino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind,

m und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder 0 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe m + n den Wert 1 oder mehr als 1 hat, D den Rest 0 oder -.

50 X CH oder N bedeutet, oder dessen für Pflanzen verträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex auf die Pilze oder auf die durch Pilzbefall bedrohte Materialien, Flächen, Pflanzen oder Saatgüter einwirken läßt.

5. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ tert.-Butyl, R² 4-Chlorphenyl, n den Wert 1, m den Wert 0, D den Rest 0 und X N bedeutet.

6. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ 4-Fluorphenyl, R² tert.-Butyl, n den Wert 1, m den Wert 1, D den Rest 0 und X N bedeutet.

7. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ tert.-Butyl, R² 4-Chlorphenyl, n den Wert 1, m den Wert 1, D den Rest 0 und X N bedeutet.

8. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ tert.-Butyl, R² 4-Chlorphenyl, n den Wert 1, m den Wert 0, D den Rest - und X N bedeutet, wobei die Verbindung als Z-Isomeres vorliegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89103025.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE - A1 - 2 750 031 (BASF) * Beispiele 9-11 * --	1	C 07 D 233/58 C 07 D 249/08 C 07 D 405/06
X	DE - A1 - 3 218 129 (BASF) * Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 4-7; Beispiele 13-18 * --	1,3	A 61 K 31/41 A 61 K 31/415
X	EP - A2 - 0 196 038 (BASF) * Ansprüche 1-5; Beispiele 54-59 * --	1,3	
D, X	DE - A1 - 3 218 130 (BASF) * Formel I; Ansprüche 1,3,6-8; Beispiele 14-19 * --	1,3	
A	EP - A2 - 0 150 892 (SEARLE) * Beispiele 8-12 * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 D 233/00 C 07 D 249/00 C 07 D 405/00
A	EP - A1 - 0 255 243 (SHIONOGI) * Ansprüche 1,9 * --	1,3	
A	DE - A1 - 3 511 411 (BASF) * Anspruch 1 * --	1	
A	DE - A1 - 2 549 798 (NORDMARK) * Formeln III, IV * --	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1989	Prüfer HAMMER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



-2-

EP 87103025.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	DE - A1 - 2 652 313 (BASF) * Ansprüche 1,3,4 * --	1,3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 23, 8. Dezember 1980, Columbus, Ohio, USA RAAB, W. et al. "Antifungal activity of imidazole derivatives" Seite 102, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 215 969d & Z. Hautkr. 1980, 55(17), 1116, 1119-22 --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 23, 5. Dezember 1983, Columbus, Ohio, USA STOTSKII, A.A. et al. "Synthesis and transformations of N-alkenyl-1,2,4-triazoles" Seite 748, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 194 892e & Zh. Org. Khim. 1983, 19(8), 1750-2 ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1989	Prüfer HAMMER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			